

PRV
 PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
 Patentavdelningen

REC'D 14 FEB 2005
WIPO PCT

**Intyg
 Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



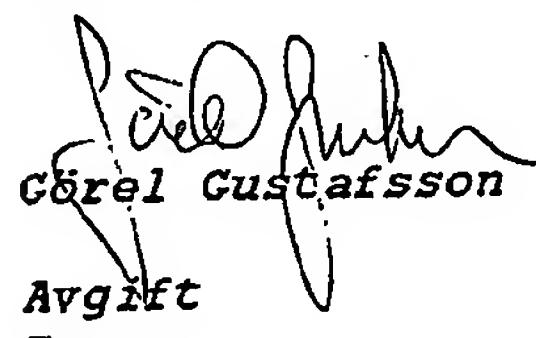
(71) Sökande Försvarets Materielverk, Stockholm SE
 Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0400117-8
 Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2004-01-21
 Date of filing

Stockholm, 2005-01-28

För Patent- och registreringsverket
 For the Patent- and Registration Office


 Görel Gustafsson

Avgift
 Fee

**PRIORITY
 DOCUMENT**
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Sätt att framställa salt av dinitramidsyra.

Uppfinningen härför sig till framställning av salt av dinitramidsyra innehållande nittringen av en utgångsförening med en nitrerande syrablandning för bildande av dinitramidsyra i en reaktionsblandning.

Genom EP 843 647 är ett förfarande känt där en utgångssubstans nitreras med en nitrerande syrablandning vid en temperatur av -25°C eller lägre för att bilda dinitramidsyra i reaktionsblandningen. Utgångssubstansen är vald ur en grupp bestående av NH₂NO₂, NH₄NH₂CO₂; NH₂SO₃H, NH(SO₃H)₂, N(SO₃H)₃, reaktionsprodukter av ammoniak och svaveltrioxid, och salter av dessa med metallkatjoner, ammonium och organiska katjoner. Nitrersyran är vald ur en grupp bestående av salpetersyra/svavelsyra (HNO₃/H₂SO₄), salpetersyra/oleum (HNO₃/H₂SO₄/SO₃), salpetersyra/svaveltrioxid (HNO₃/SO₃), salpetersyra/perklorsyra (HNO₃/HClO₄), salpetersyra/fosforsyra (HNO₃/H₃PO₄), salpetersyra/difosforpentoxid (HNO₃/P₂O₅), salpetersyra/ättiksyra, salpetersyra/ättiksyraanhydrid, salpetersyra/trifluorättiksyra och salpetersyra/trifluorättiksyraanhydrid.

Dinitramidsyran är inte stabil i reaktionsblandningen och under reaktionen stiger dinitramidsyrakoncentrationen till ett maximum för att sedan avta. Reaktionsblandningen neutraliseras därför med en bas efter viss reaktionstid och dinitramidjonen stabiliseras som ett salt i lösning. Dinitramidsyrahalten övervakas under reaktionen gång med UV-spektroskopi så att reaktionen kan avbrytas när optimal halt uppnåtts. Dinitramidsaltet kan sedan utvinna från lösningen med ett adsorptionsmedel som adsorberar dinitramidsaltet.

En nackdel med det kända förfarandet är att avfallsmängden blir stor och förbrukningen av nitrersyra hög. Ett ändamål med föreliggande uppfinning är att tillhandahålla ett alternativt förfarande som medger att avfallsmängden väsentligt kan reduceras och syra återvinnas för framställning av ny nitrersyra.

Detta uppnås med ett sätt som definieras i patentkraven.

Vid förfarandet enligt uppfinningen kan nittringen ske på samma sätt, med samma utgångssubstanse och nitrermedel som beskrivs i EP 843 647. Förfarandet är dock

generellt tillämplbart för nitreningar som görs med en nitrerande syrablandning och resulterar i dinitramidsyra i en restsyrainnehållande reaktionsblandning. Föredraget nitrermedel enligt uppfinningen är en blandning av HNO_3 och H_2SO_4 och som utgångssubstans föredras sulfaminsyrans kalium eller ammoniumsalt.

5

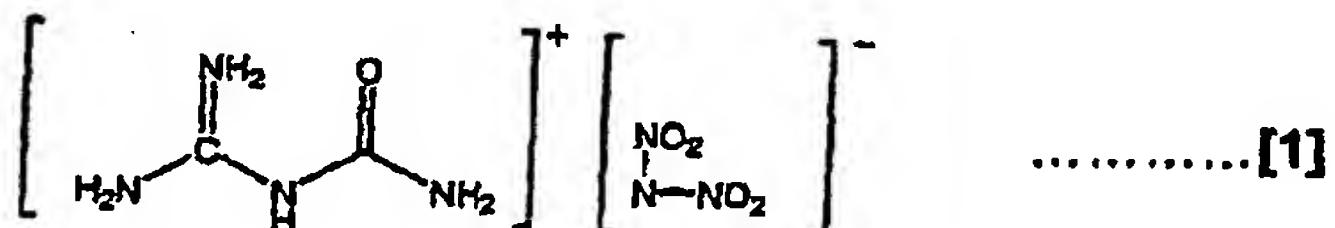
Utmärkande för uppfinningen är att reaktionsblandningen inte neutraliseras efter viss reaktionstid utan i stället tillförs en positiv jon, som med dinitramidjonen bildar ett jonparskomplex som faller ut i den sura reaktionsblandningen. Fällningen separeras från blandningen och den återstående restsyralösningen kan upparbetas för återvinning av syra. Det utvunna dinitramidsaltet kan användas som energetiskt material och/eller användas som utgångsmaterial för framställning av andra dinitramidsalter.

Den positiva jonen skall bilda ett svårsligt jonparskomplex med dinitramidjonen men kan i övrigt vara av godtyckligt slag. Speciellt föredras joner som härstammar från basiska kväveföreningar i ringform eller kedjeform med ett eller flera kväve och ett eller flera kol. Den basiska kväveföreningen kan t.ex. vara olika derivat av guanidin som bildar i vatten svårsliga salter.

Enligt en föredragen utföringsform är den positiva jonen guanylurea-jonen. Den fällning som då erhålls, guanylureadinitramid [1], är ett energetiskt material som är mycket okänsligt för slag och rivning, har hög termisk stabilitet och lagringsstabilitet. Att isolera dinitramidjonen i form av guanylureadinitramid har därför stora fördelar ur hanteringssynpunkt och föreningen är väl lämpad som utgångsmaterial för framställning av andra dinitramidsalter. Guanylureadinitramid har tidigare framställts från ammoniumdinitramid och dess egenskaper beskrivs i U. Bemm et al: "FOX-12, A New Energetic Material with Low Sensitivity for Propellants and Explosives Applications"; Conference Proceedings, NDIA 1998 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, San Diego, November 16-19, 1998.

30

Guanylureadinitramid

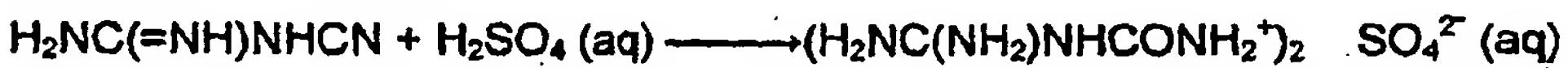


- Guanylurea-jonen kan tillföras processen på flera olika sätt. Ett guanylureasalt kan sättas till reaktionsblandningen, t.ex. genom att reaktionsblandningen blandas med en vattenlösning av guanylureasaltet. Lämpligen används ett salt som svarar mot den använda nitrersyran för att inte tillföra nya anjoner i blandningen, t.ex. ett sulfat- eller nitratsalt när nitrersyran är $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Ett annat sätt är att reagera reaktionsblandningen med guanylurea, som då protoneras till guanylurea-jonen av restsyra i reaktionsblandningen. Reaktionsblandningen kan t.ex. blandas med en vattenlösning av guanylurea.



10

Ytterligare ett sätt är att reagera cyanoguanidin med reaktionsblandningen varvid guanylurea-jonen bildas in situ genom att nitrifikationen hydrolyseras till amidfunktion i den sura miljön.



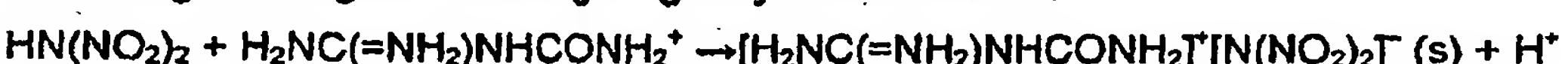
15



Lämpligen blandas reaktionsblandningen med en vattenslurry av cyanoguanidin. Temperaturen höjs när syran späds av vattenslurryn vilket startar hydrolysen

20

Den bildade guanylureajonen reagerar omedelbart med dinitramidsyran i reaktionsblandningen och ger en fällning av guanylureadinitramid.



25

Den utvunna fällningen kan användas som startmaterial för framställning av andra dinitramidsalter. Fällningen kan lösas i en basisk lösning, företrädesvis en alkohollösning, under värmning. Ett dinitramidsalt med katjon från den använda basen kan därefter fällas ut t.ex. genom avkyllning av lösningen. Företrädesvis används KOH som bas. Kaliumdinitramid, som då erhålls, kan användas som oxidationsmedel i olika krut- och pyrotekniska satser och kan i sin tur lätt omvandlas till andra dintramidsalter, t.ex ammoniumdinitramid ADN, genom enkla jonbytesförfaranden. Sådana jonbytesförfaranden beskrivs t.ex. i EP 843 647. Vid reaktionen med en bas återbildas dessutom guanylurea, som kan återföras i processen för utfällning av dinitramidon ur reaktionsblandningen såsom ovan beskrivits.

30

35

Den restsyralösning som återstår sedan fällningen separerats från reaktionsblandningen kan upparbetas på känt sätt genom denitrering och koncentrering för återvinning av HNO_3 respektive H_2SO_4 eller annan använd nitreringsfrämjande stark syra.

De återvunna syrorna kan användas för framställning av ny nitrerande syrablandning.

Uppfinningen skall i det följande belysas med exempel.

5

Exempel 1.

En sats på 12 kg ammoniumsulfamat nitrerades i en satsreaktor med nitrersyra bestående av rykande HNO_3 och 100 %-ig H_2SO_4 . Viktförhållande $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ var 7:3 och viktförhållandet substrat/nitrersyra var ca 1:5. Temperaturen hölls mellan -10°C och -25°C under nitreringen som varade i ca 30 minuter. Därefter tömdes reaktionsblandningen ner i en blandning av 6 kg cyanoguanidin i ca 60 liter vatten. Vattenblandningen hade en temperatur av 15°C och utgjorde vid denna temperatur en slurry av delvis löst och delvis suspenderad cyanoguanidin. När reaktionsblandningen blandades med slumyn steg temperaturen snabbt till ca 70°C och efter en kort 15 stund började en fällning att falla ut. Blandningen kyldes till 25°C varefter fällningen filtrerades av och tvättades med vatten. Fällningen bestod av guanylureadinitramid. Restsyralösningen från filtreringen fördes till restsyraåtervinning för upparbetning innefattande denitrering för återvinning av HNO_3 och koncentrering för återvinning av H_2SO_4 .

20

En del av den utvunna guanylureadinitramiden användes för framställning av kaliumdinitramid (KDN). En lösning innehållande ca 30 vikt% vatten, 60 vikt% etanol och 10 vikt% KOH värmdes till ca 50°C och guanylureadinitramid löstes i denna lösning under fortsatt värmning. Efter ca 15 minuter innehöll lösningen 30 vikt% löst guanylureadinitramid och kylining av lösningen inleddes. KDN började kristallisera ut och blandningen kyldes vidare till 15-20°C varefter utkristalliserad KDN filtrerades av och tvättades med etanol. Moderluten från kristallisationen innehöll guanylurea och tillvaratogs för återvinning och användning i processen för utfällning av dinitramidjonen vid nitreringen.

25

En del av den etanolfuktiga kaliumdinitramiden från filtreringen användes direkt för framställning av ammoniumdinitramid (ADN) på samma sätt som beskrivs i exempel 1 i EP 843647.

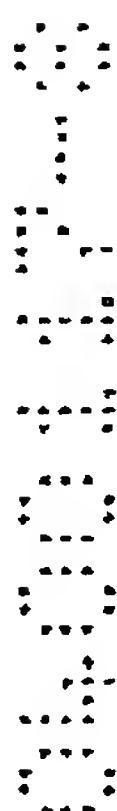
30
35 **Exempel 2.**

- Exempel 1 upprepades men med den skillnaden att reaktionsblandningen från nittringen tömdes ner i en vattenlösning av guanylureanitrat. Lösningen innehöll 15 vikt% guanylureanitrat och hade kylts till ca 12°C. Temperaturen steg när reaktionsblandningen slogs i lösningen och blandningen kyldes till 25 °C. Utfällning av
5 guanylureadinitramid startade praktiskt taget omedelbart och fällningen filtrerades av och tvättades med vatten. Restsyralösningen fördes till restsyraåtervinning.

Patentkrav:

1. Sätt att framställa salt av dinitramidsyra, innefattande nitrering av en utgångsföring med en nitrerande syrablandning för bildande av dinitramidsyra i en reaktionsblandning, kännetecknat av att reaktionsblandningen tillförs en positiv jon som med dinitramidjonen bildar ett jonparskomplex som faller ut i den sura reaktionsblandningen och att fällningen separeras från blandningen.
- 5 2. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen är protonerad guanylurea.
- 10 3. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen tillförs genom att reaktionsblandningen blandas med en vattenlösning av ett guanylureasalt.
- 15 4. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen tillförs genom att guanylurea reageras med reaktionsblandningen för bildande av protonerad guanylurea *in situ*.
- 20 5. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen tillförs genom att reaktionsblandningen blandas med en vattenlösning av guanylurea.
- 25 6. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen tillförs genom att cyanoguanidin reageras med reaktionsblandningen för bildande av protonerad guanylurea *in situ*.
7. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen tillförs genom att reaktionsblandningen blandas med en vattenlösning eller vattenslurry av cyanoguanidin.
- 30 8. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den separerade fällningen används som utgångsmaterial för framställning av andra dinitramidsalter.
- 35 9. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den separerade fällningen är guanylureadinitramid; att fällningen löses i en basisk lösning och att ett dinitramidsalt med katjon från den använda basen där efter fälls ut.

10. Sätt enligt krav 9, kännetecknat av att lösningen är en alkohollösning.
11. Sätt enligt krav 9, kännetecknat av att basen är KOH.
- 5 12. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den restsyralösning som återstår sedan fällningen separerats från reaktionsblandningen upparbetas för återvinning av syra.



Sammandrag:

Sätt att framställa salt av dinitramidsyra, innehållande nitriering av en utgångsförening med en nitrerande syrablandning för bildande av dinitramidsyra i en reaktionsblandning. Reaktionsblandningen tillförs en positiv jon som med dinitramidjonen bildar ett jonparskomplex som faller ut i den sura reaktionsblandningen och fällningen separeras från blandningen. Den återstående restsyralösningen kan upparbetas för återvinning av syra för beredning av ny nitrerande syrablandning. Föredragen positiv jon är guanylurea-jonen som ger en fällning av guanylureadinitramid. Fällningen kan användas som utgångsmaterial för framställning av andra dinitramidsalter, t.ex. KDN och ADN. Guanylurea-jonen kan bildas *in situ* i processen genom att cyanoguanidin reageras med raktionsblandningen.

